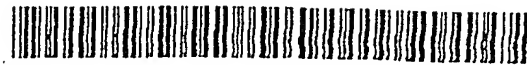


DS



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 43 40 297 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 40 297.6
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 93
㉒ Offenlegungstag: 1. 6. 95

⑤ Int. Cl.⁶:
C 09 J 151/06
C 09 J 11/06
C 09 J 11/08
C 09 J 7/04
G 09 F 3/04
B 44 C 1/16
D 21 C 5/02
// (C09J 151/06,
133:02,133:08,133:14)

DE 43 40 297 A 1

㉗ Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

㉘ Erfinder:
Gleichenhagen, Peter, Dr., 22417 Hamburg, DE;
Westphal, Andreas, 22049 Hamburg, DE

㉙ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	31 24 815 C2
DE	34 07 279 A1
US	52 42 726
US	52 29 447
US	45 69 960
US	44 13 080
EP	01 41 504 B1
EP	05 54 106 A1
EP	05 32 013 A1
EP	01 60 154 A1
WO	93 06 184
WO	93 06 182

㉚ Repulpierbarer Haftkleber

㉛ Repulpierbarer Haftkleber auf Basis eines Pfropfpolyme-
ren, in welchem 3-20 Gew.-% Vinylverbindungen mit sulfon-
sauren Salzgruppen auf ein Mischpolymer von (Meth)acryle-
stern und (Meth)acrylsäure aufgepfropft sind und das mit
wasserlöslichen Weichmachern haftklebrig eingestellt ist.

BEST AVAILABLE COPY

DE 43 40 297 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf repulpierbare Haftklebstoffe und damit ausgerüstete Bänder, Etiketten oder andere haftklebende Artikel und Zubereitungen. Diese werden vorrangig in der Papier erzeugenden und verarbeitenden Industrie als repulpierbare, recyclingfähige Produkte verwendet.

Verfahrensabläufe bei der Papierherstellung, Veredelung und Bedruckung erfordern häufig ein Spleißen von Papierbahnen, wenn z. B. an Beschichtungsanlagen oder Druckmaschinen die Bahn eines neu einzuziehenden Papierballens an die auslaufende Bahn eines bereits bearbeiteten Ballens geklebt werden soll. Die mechanischen Belastungen dieser Spleiße können sehr unterschiedlich sein. Wird der Spleißvorgang z. B. im fliegenden Wechsel durchgeführt, dann ist bei den heute üblichen Bahngeschwindigkeiten von bis zu 1500 m/min und bei geringem Verklebungsdruck (z. B. Luftbürste) der Einsatz eines aggressiv klebrigen weichen Haftklebefilms vorzuziehen. Sollen hingegen Verklebungsstellen längere Zeit dimensionsstabil unter hohem Wickelzug und Druck im Papierballen verbleiben, dann ist ein harter schester Haftklebefilm erforderlich, der keine in das Papier penetrierende Anteile absondert. Generell wird eine möglichst geringe Spleißdicke angestrebt. Dadurch wird ein störungsfreier Prozeßablauf bei den verschiedenen Bearbeitungsvorgängen (Beschichten, Kalandern etc.) ermöglicht. Die geforderten klebtechnischen Eigenschaften müssen demzufolge von möglichst dünnen vorzugsweise stützträgerfreien Haftklebefilmen erfüllt werden. Neben diesen Extremen gibt es je nach Anwendungszweck Zwischenstufen. Ein einwandfreies Recycling der verklebten Papiere, frei von Stippen und Restklebrigkeit, muß über lange Alterungszeiten der Verklebung auch bei gelegentlichen Temperaturbelastungen gewährleistet sein. Die im Prozeßwasser der Papierfabriken und den Papieren vorhandenen mehrwertigen Kationen wie Ca^{++} , Mg^{++} und Al^{+++} , welche über Vernetzungsbrücken die Repulpierbarkeit der Klebmassen behindern können, dürfen keinen negativen Einfluß auf die Recyclingfähigkeit der Verklebungen haben.

Es hat in der Vergangenheit eine Reihe von Entwicklungen gegeben, die darauf abzielten, die oben geschilderten Anforderungsprofile zu erfüllen. Zufriedenstellend ist dies nur in Teilaspekten gelungen, so daß bis heute ein Bedarf an einer verbesserten Gesamtlösung besteht.

Der erste bekannt gewordene Haftklebstoff dieser Art wird im US Patent 2,838,421 (Sohl) beschrieben. Er besteht aus Polyacrylsäure, die mit Polypropylenglykol zu einem wasserlöslichen Haftkleber weichgemacht wird. Das US Patent 3,441,430 (Peterson) beschreibt ein repulpierbares Klebband, dessen Haftklebmasse aus einem Acrylsäure/Ethylacrylat Copolymer besteht, das mit wasserlöslichen Weichmachern mit mindestens einer Etherfunktion haftklebrig eingestellt ist.

Das US-Patent 3,661,874 (Olson) beschreibt einen mit einem sek. Monoamin umgesetzten epoxidierten Kautschuk, der mit einem wasserlöslichen Weichmacher klebrig gemacht wird. Die OS 23 60 441 (Blake) beschreibt ein Copolymer aus Acrylsäureestern und Vinylcarbonsäuren, das mit flüssigen Polyoxyethylenverbindungen und/oder mit dem Reaktionsprodukt eines sauren Kolophonharzes mit einem Alkanolamin teilneutralisiert wird. Eine Erhöhung der Kohäsion des Haftklebers läßt sich durch Verwendung von ethox-

ylierten Monoaminen als klebrigmachende Weichmacher mit dem sauren Gerüstpolymer besonders gut verträglich sind, wie dies in dem DE-Patent 31 05 894 (Gleichenhagen et al.) beschrieben wird.

In dem europäischen Patent 0 141 504 (Blake) wird eine repulpierbare Haftklebmasse beschrieben, die auch auf Durchschreibepapieren (Carbonless papers) eingesetzt werden kann und besonders penetrationsfest ist. Sie besteht aus einem Vinylcarbonsäure/Acrylsäure-ester Copolymer, das mit NaOH und/oder LiOH teilneutralisiert wird und mit Ethoxylierungsprodukten der Phosphorsäure und Diaminen klebrig eingestellt wird.

Um die Spleißfestigkeit bei höheren Temperaturen zur verbessern, werden in der OS 39 01 690 und dem europäischen Patent 0 081 846 (Eskay) neben den bisher genannten Polymerbausteinen zusätzlich Acrylamide beansprucht. Dem gleichen Zweck dienen die in der DE-C 34 23 446 beschriebene Terpolymere aus N-Vinylactamen oder N-Vinylsäureamiden, Acrylsäure und Alkylvinylethern. Die Verwendung von Acryloyloxopropionsäure anstelle von Acrylsäure, wie dies im Europäischen Patent 0 352 442 (Czech) beschrieben wird, verfolgt das gleiche Ziel. In der PCT/US 92/06731 wird ein Terpolymer beschrieben, das aus polaren Monomeren wie z. B. Säuren oder Hydroxy-alkylestern und weniger polaren Monomeren wie Alkylestern auf Acrylbasis und einem eine Vinylgruppe tragenden polymerisierbarem, wasserlöslichen Makromeren, vorzugsweise einem Polyethoxyloxazolin-, Poly-N-vinylpyrrolidon- oder Polyalkylenoxid-Derivat, besteht und mit wasserlöslichen Weichmachern zu einer Haftklebmasse abgemischt ist. Es ist im breiten pH-Bereich repulpierbar.

Ein häufiger Nachteil der beschriebenen Produkte beruht auf dem bereits erwähnten Gehalt mehrwertiger Kationen im Pulpwasser, deren Vernetzungspotential mit den Carboxylgruppen im repulpierbaren Haftkleber zur Stippenbildung (Stickies) beim Recycling führt. Diese sehr gravierende Störung erfolgt insbesondere dann, wenn zur Erzielung ausreichender Kohäsion im Haftkleber eine Teilvernetzung über Carboxylgruppen entsprechend den Angaben der Patentliteratur bereits enthalten ist und/oder durch Alterungsprozesse zwischen den funktionellen Gruppen erzeugt wurde, so daß an gealterten Produkten diese Störung in verstärktem Maße auftritt.

Aufgabe der Erfindung war es, hier Abhilfe zu schaffen, insbesondere eine repulpierbare Haftklebmasse zu erstellen, die bereits in dünnen Schichtstärken hervorragende klebtechnische Eigenschaften hat, eine einwandfreie Repulpierbarkeit auch in harten Wässern gewährleistet und diese Eigenschaften über längere Zeiträume und bei kurzfristigen Temperaturbelastungen ohne Qualitätseinbuße beibehält.

Zur Lösung der Aufgabe wird eine Haftklebmasse erstellt, wie sie in den Ansprüchen näher gekennzeichnet ist, und die bevorzugt aus folgenden Anteilen besteht:

a) 100 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats, das aus einem Copolymer von

- 1) 15–95 Gew.% Acrylsäure,
- 2) 0–70 Gew.% Acrylsäurealkylestern mit unverzweigten oder nur gering verzweigten Alkylresten aus 1–12 C-Atomen, vorzugsweise Acrylsäure-ethyl-, -n-butyl-, 2-ethylhexylester oder deren Gemische besteht, auf das
- 3) 3–20 Gew.% (Meth)acrylester, deren Alkylrest eine Sulfonsäure-Gruppe trägt, die in-

nermolukular neutralisiert ist (Betain-Struktur) oder als Alkalisalz vorliegt, wobei beide Neutralisationsformen einzeln oder im Gemisch vorhanden sein können, mittels eines pfropfwirksamen Initiators aufgepfropft sind.

- b) 80–280 Gew.-Teile eines wasserlöslichen Weichmachers. Bevorzugt sind ethoxylierte wasserlösliche Alkyl-monoamine, deren H-Atome an der Aminogruppe durch Ethoxysegmente substituiert sind und deren Schmelzbereiche deutlich unterhalb 0°C liegen. Neben diesen Weichmachern können auch bei Raumtemperatur flüssige Polyethylen- und Propylenglykole verwendet werden.

Die Pfropfpolymerisation mit den unter a)3 beschriebenen (Meth)acrylesterderivaten bewirkt über die an die Polymerketten in möglichst statistischer Verteilung geknüpften sulfonsauren Salzstrukturen, eine fehlerfreie Repulpierbarkeit der Haftkleber auch in harten Wässern, die bereits mit unerwartet niedrigen Anteilen dieser Strukturen zu erzielen ist. Außerdem erhöhen Sulfobetainstrukturen in wünschenswerter Weise die Kohäsivität der Haftklebemasse, ohne die Repulpierbarkeit zu beeinträchtigen.

Durch das Pfropfverfahren werden die unerwünschten Einflüsse der stark unterschiedlichen Polymerisationsparameter und der sehr verschiedenen Löslichkeitsparameter zwischen den Monomerguppen a)2 und a)3 umgangen. Bei einer Terpolymerisation verursacht diese Unverträglichkeit der Monomeren eine inhomogene Verteilung der Monomersegmente zwischen den Polymerketten, die bis zur Phasentrennung zwischen den verschiedenen stark polaren Polymeren führen kann. Daraus resultieren Haftkleber, die neben gut repulpierbaren Anteilen auch schlechter repulpierbare Polymerketten enthalten. Letztere können dann als Keime die schädliche Stückie-Bildung in den Papiermaschinen auslösen.

Von den oben genannten Derivaten unter a)3 werden bevorzugt folgende Verbindungen eingesetzt:

1. 2-Propionic acid,3-sulfopropylester (3-Sulfopropyl)-Acrylsäureester Kaliumsalz Abkürz.: SPA. (CAS-Nomenklatur)
2. 1-Propanaminium-N,N-dimethyl-N-[-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)-oxo]-ethyl]-3 sulfo, hydroxide inner salt Abkürz.: SPE (CAS-Nomenklatur)

Die Sulfo-Gruppen tragenden Monomere werden bevorzugt in Form ihrer Salze eingesetzt, da nur diese längerfristig chemisch stabil und lagerfähig sind.

Die für die Pfropfung verwendeten Initiatoren liefern unter thermischem Zerfall Radikale, die aufgrund ihrer hohen Reaktionsfähigkeit H-Atome aus den Polymerketten unter Absättigung abstrahieren können und dadurch die Radikalfunktion auf die Polymerketten übertragen. Das Kettenradikal reagiert danach unter Aufpfropfung mit dem zu pfropfenden Monomeren, wobei der Pfropfast entsprechend der Reaktionsfähigkeit des Monomeren und seiner Konzentration wächst.

Die Eignung der Initiatoren für eine hohe Propfausebeute wird nach folgendem Verfahren bestimmt:

Eine genau 0,1 molare Lösung des Initiators wird in n-Pentadecan unter He-Atmosphäre zersetzt. Die Reaktionszeit wird so gewählt, daß sie dem Zehnfachen der bei der gewählten Temperatur gegebenen Halbwertszeit des jeweiligen Initiators entspricht. Dadurch

ist ein praktisch vollständiger Zerfall des Initiators gewährleistet. Anschließend wird der Anteil an entstandenem dimeren Pentadecan mittels GLC gemessen. Der prozentuale Anteil wird als Maß für die Pfropf Wirksamkeit angegeben. Üblicherweise wählt man die Reaktionstemperatur so, daß die Halbwertszeit des zu prüfenden Initiators bei dieser Temperatur 15 min beträgt. Die Methode beruht auf Veröffentlichungen von J.D. van Drumpt und H.H.J. Oosterwijk (Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry edition Vol. 14, No. 6 June 1976, pp 1495–1511).

Für die vorliegende Verfahrensweise werden zur Pfropfung Initiatoren bevorzugt, die bei bereits relativ niedrigen Temperaturen hohe Propfausebeuten liefern. Besonders bevorzugt wird deshalb für die Pfropfreaktion mit den Monomeren der Gruppe a)3 das Bis-(4-T,Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat (Handelsname der Firma Akzo Chemie: Perkadox 16), das bei 60°C bereits eine Pfropf Wirksamkeit von 24 hat. Eine ähnliche Pfropf Wirksamkeit von 28 wird mit Dibenzoylperoxid bei 92°C erreicht. Zwar kann mit Dicumylperoxid eine noch deutlich höhere Pfropf Wirksamkeit von 51 erzielt werden, da dies aber erst bei 128°C erreicht wird, ist dessen Verwendung wegen vermehrter Nebenreaktionen in diesem Temperaturbereich nicht bevorzugt.

Die Initiatoren werden bevorzugt als Lösungen in organischen Lösemitteln wie z. B. Aceton während der Pfropfreaktion zudosiert. Die zu pfropfenden Monomeren der Gruppe a)3 werden als wäßrige Lösungen in die auspolymerisierte Lösung des Copolymeren aus den Monomeren der Gruppe a)1 und a)2 eindosiert, wobei die Reaktionstemperatur in einem Bereich zwischen 50°C und 95°C eingestellt wird. Zur Vermeidung der Gelbildung über radikalische Vernetzungsreaktionen wird die Konzentration des vorgelegten Mischpolymerisats ausreichend gering, vorzugsweise unterhalb 40% eingestellt. Außerdem soll die aktuell wirksame Konzentration des Pfropfinitiators ausreichend niedrig gehalten werden.

Die Mischpolymerisation mit den Monomeren der Gruppen a)1 und a)2 wird nach radikalischem Mechanismus in organischen Lösemitteln, die zumindest teilweise mit Wasser mischbar sind, in einem Temperaturbereich insbesondere zwischen 50°C und 95°C, bevorzugt 55°C–70°C, durchgeführt. Als Lösemittel werden bevorzugt Aceton und dessen Gemische mit Wasser und niederen Homologen der Alkohole wie z. B. Ethanol verwendet. Zwecks Kettenlängenregelung können auch kleinere Anteile Isopropanol oder andere bekannte Regler eingesetzt werden.

Da diese Mischpolymeren aus weitgehend linearen Polymerketten aufgebaut sein sollen, werden zu ihrer Synthese bevorzugt Initiatoren eingesetzt, deren Radikale wegen ihres geringeren Energieinhalts keine oder nur selten Wasserstoffabstraktion an den Polymerketten verursachen und deren Pfropf Wirksamkeit dementsprechend gegen 0 tendiert. Bevorzugt werden daher z. B. Azo-Initiatoren wie Azoisobuttersäuredinitril oder 2,2-Azobis-(2-methylbutyronitril) verwendet.

Neben den unter a)1 und a)2 aufgezeigten Monomeren können auch andere mit diesen mischpolymerisierbare Monomere in untergeordnetem Maße für die Herstellung des Mischpolymers herangezogen werden. Hierzu werden Monomere, die Amidgruppen enthalten, wie z. B. (Meth)acrylamidderivate oder N-vinylactame bevorzugt eingesetzt.

Der K-Wert der Polymeren (nach H. Fikentscher) soll zwischen 60 und 95 liegen.

Das entspricht einer relativen Viskosität von 2,031—4,871 bei 25°C.

Nach Mischen der Polymerlösung mit den unter b) beschriebenen Weichmachern soll der Anteil an Wasser im Lösemittelgemisch 50 Gew.-% nicht wesentlich überschreiten. Dies gilt besonders für direkte Beschichtungen der Haftklebelösung auf trennwirksame Oberflächen. Ein zu hoher Anteil von Wasser führt hierbei zu Benetzungsfehlern.

Besonders für schärfste Haftkleberzubereitungen ist ein Zusatz von vernetzenden Verbindungen empfehlenswert. Die Vernetzungsdichte soll aber auf einen sehr niedrigen Grad eingestellt werden, damit die Repulpierbarkeit erhalten bleibt. Gut geeignet ist z. B. ein Derivat des Bisphenols A, bei dem zwei Glycidylreste durch Veretherung der OH-Gruppen an das Bisphenol gebunden sind. Aluminiumacetylacetonat ist ebenfalls geeignet. Die Vernetzersubstanzen sind insbesondere in einer Größenordnung von ca. 0,01 Gew.-%—1,5 Gew.-% bezogen auf das Polymer und den Weichmacheranteil der Haftkleber einsetzbar.

Zur Erhöhung der Klebkraft können der Zubereitung polare Klebharze einzeln oder als Gemisch mit Säurezahlen insbesondere größer als 120 und ausreichender Löslichkeit in polaren Lösemitteln zugemischt werden. Ihr Anteil kann insbesondere zwischen 3—30 Gew.-% im Haftklebefilm liegen. Die Haftklebelösungen können mit den bekannten Methoden der Technik zu einseitig oder beidseitig klebenden Haftklebeartikeln verarbeitet werden.

Nachfolgend sind Prüfmethode für derartige Haftklebefilme aufgeführt und zur weiteren Erläuterung der Erfindung Beispiele beschrieben.

Prüfmethode

1. Prüfung der Repulpierbarkeit

Die Prüfung erfolgt gemäß Testverfahren Tappi UM 213 A für die Wiederaufbereikbaarheit von wasserdispergierbaren Haftklebebandern. Das für die Verklebung verwendete Testpapier ist "James River Pulp Testing Paper white 417—01—50" der Curtis Paper Division. Die Wasserhärte beträgt 300 mg CaO/liter H₂O entsprechend 30 dH.

2. Schertest statisch

Es wird eine Haftklebeschicht durch Ausstreichen einer Haftkleberlösung auf einem Trennpapier und Trocknen der Schicht (25 min bei 95°C) hergestellt. Die Schichtstärke des getrockneten Films liegt zwischen 45 µm—55 µm. Aus diesem Film wird eine Verklebungsfläche von 13 × 20 mm geschnitten, die zwischen zwei Tiefdruckpapier-Streifen (Turbo-Press T54G Feldmühle AG) von 20 mm Breite und ca. 100 mm Länge einkaschiert wird. Die langen Seiten der rechteckigen Verklebungsfläche werden so angeordnet, daß sie parallel zu den Langseiten der Papierstreifen in 3,5 mm Abstand von den Streifenrändern verlaufen. Die durch fünfmaliges Überrollen einer 2 kg schweren Stahlwalze (0,2 m/s) über die Verklebungsstelle hergestellten Spleiße werden 48 h bei 23°C und 55% rel. Luftfeuchte (Normalklima DIN 50014-23/50-1) klimatisiert. Anschließend wird der Spleiß parallel zur Verklebungsfläche in Längsrichtung der Papierstreifen einer Zugkraft unterworfen. Es wird die Parallelverschiebungs-Strecke im Spleiß in Abhängigkeit zur Zeit (schärfste Haftklebefilme) bei 10 N

Zugbelastung oder die Zeit bis zum vollständigen Abscheren (Spleißbruch) der Verklebung (weiche Filme mit hohem Tack) bei 5 N Zugkraft gemessen.

Klebkraft bei 180° Abzugswinkel

Es werden Stahlplatten von der Größe 220 × 50 mm (ca. 2 mm Stärke) einseitig mit einem hoch rupffesten, sehr glatten, stark satinierten Etikettenpapier fest überklebt. Ein Haftklebefilm wird, wie beim Schertest statisch beschrieben, erzeugt und vom Trennpapier auf ein 55 g Streichrohpapier umkaschiert. Das derartig mit einem Haftklebefilm von 45—55 µm Dicke ausgerüstete Streichrohpapier wird in 20 mm breite Streifen von ca. 300 mm Länge geschnitten. Die Streifen werden mit der haftklebenden Seite in Längsrichtung auf die Etikettenpapierfläche aufgelegt und mittels zehnmaligem Überrollen einer 2 kg schweren Stahlwalze (0,2 m/s) mit dem Etikettenpapier verklebt. Die Prüfmuster werden 48 h bei 23°C und 55% rel. Luftfeuchte (Normalklima) klimatisiert. Anschließend werden sie in eine Zugprüfmaschine eingespannt und die Abzugskraft zur Ablösung des Klebebandes vom Etikettenpapier unter 180° Zugwinkel bei 300 mm/min Zuggeschwindigkeit bezogen auf 1 cm Verklebungsbreite ermittelt.

Messung des Tacks

Ein bandförmiges Prüfmuster von 950 mm Länge und 15 mm Breite, das entsprechend den Prüfmustern für die Messung der Klebkraft hergestellt wird, wird auf dem Umfang (1 m) eines Rades (Antriebsrad) fixiert, so daß die klebende Schicht nach außen weist. Ein Prüfrad wird auf seinem Umfang (196 mm) mit Etikettenpapier (Prüfgrund) beklebt und im oberen Scheitelpunkt senkrecht über der Drehachse auf das Antriebsrad so aufgelegt, daß die Drehachsen beider Räder exakt parallel liegen und die zu prüfende Klebschicht auf dem Antriebsrad an der Berührungsstelle mit dem Prüfrad vollständig in ihrer Breite vom Prüfgrund überdeckt ist. Der Auflagedruck des Prüfrades auf die Klebschicht wird mit einem Kontergewicht auf 5 g eingestellt. Danach wird das Antriebsrad mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 16 cm/s gedreht und die Zugkraft, die durch die haftende Klebmasse auf das aufliegende Prüfrad ausgeübt wird, über eine an der Achse des Prüfrades angreifende Kraftmeßdose ermittelt. Die Meßstrecke entspricht dem Umfang des Prüfrades. Es werden über die Meßstrecke gemittelte Werte angegeben.

Experimenteller Teil

Beispiel 1

1.1 Herstellung eines hydrophilen Gerüstpolymers

In eine 2 l fassende vakuumdichte Polymerisations-Stahlapparatur mit Rückflußkühler, Ankerrührer, Heizmantel und Dosiervorrichtungen werden 315 g Acrylsäure, 112,5 g 2-Ethylhexylacrylat, 250 Aceton, 100 g Ethanol und 100 g Wasser eingewogen. Nach Evakuieren, Spülen mit N₂ und Aufheizen auf 62°C wird unter Rühren eine Lösung von 0,6 g 2,2-Azo-bis-(2-methyl-butyrnitril) in 6,4 g Aceton in das bei 600 hPa siedende Reaktionsmedium gegeben. Die Polymerisation setzt unter langsam absinkender Siedetemperatur und Anstieg der Viskosität ein. Nach einer Reaktionszeit von 30 min werden bei 58°C erneut 0,5 g 2,2-Azo-bis-(2-methylbu-

tyronitril), gelöst in einem Gemisch von 75 g Aceton, 50 g Ethanol und 50 g Wasser, zugeführt und der Druck auf 700 hPa angehoben. Nach weiteren 60 min und erneutem Viskositätsanstieg werden bei 60°C weitere 75 g Aceton, 50 g Ethanol und 50 g Wasser zugegeben und der Druck auf 800 hPa erhöht. Eine erneute Verdünnung wird nach 120 min. bei 63°C und ca. 1000 hPa (Normaldruck) mit 75 g Aceton, 50 g Ethanol und 50 g Wasser vorgenommen. Die Polymerisation wird bei diesen Bedingungen unter Sieden der Lösung 60 min. fortgesetzt. Danach werden bei 62°C (Normaldruck) gleichzeitig je eine Lösung von 22,5 g SPA in 127,5 g entsalztem Wasser und eine Lösung von 1,5 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat in 13,5 g Aceton kontinuierlich verteilt über einen Zeitraum von 120 min in die siedende Polymerlösung eidosiert. Danach wird die Reaktion bei 62°C Reaktionstemperatur zu Ende geführt und nach einer Gesamtreaktionszeit von 20 h auf RT abgekühlt. Während der gesamten Zeit werden mittels Durchsaugen eines schwachen N₂-Stroms evtl. vorhandene O₂-Mengen aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die erhaltene Polymerlösung ist wasserklar.

Der Polymergehalt beträgt 32,42 Gew.-%.

Die rel. Visc. gemessen in absol. Methanol bei 25°C beträgt 3,363.

1.2 Herstellung einer repulpierbaren Haftklebemasse

92,54 g (30 g Polymer) der entsprechend 1.1 hergestellten Polymerlösung werden mit 67,25 g eines ethoxylierten flüssigen primären Kokosfettamins (C₁₂) gemischt. Die Wasserstoffatome der Aminogruppe sind bei dieser weichmachenden Verbindung vollständig durch Ethoxyketten substituiert. Die Gesamtzahl der Ethoxyeinheiten beträgt pro Aminofunktion durchschnittlich 15 (Handelsname Ethomeen C 25 Firma Akzo). In die Mischung wird unter Rühren eine Aufschlammung von 2,5 g Polyesterfasern (Länge 6 mm, Durchm. 12 µm) in 78 g Isopropanol eingerührt. Anschließend werden 0,05 g des Bisglycidylethers von Bisphenol A, gelöst in 117 g Aceton, in der Mischung gleichmäßig verteilt und durch Einrühren von 39 g Wasser eine klare streichfähige Haftkleberlösung erhalten.

1.3 Herstellung eines Haftklebefilms

Die entsprechend 1.2 erhaltene Haftkleberlösung wird, wie im Abschnitt Prüfverfahren (2. Schertest statisch) beschrieben, auf einem einseitig trenn wirksam ausgerüsteten Trennpapier auf die trenn wirksame Oberfläche ausgestrichen und zu einem Film von 50 µm Dicke getrocknet.

Testergebnisse am Frischmuster (nach 48 h Lagerung im Normalklima DIN 50014-23/50-1):

Repulpierbarkeit: Einwandfrei, die erhaltenen Papiertascheiben zeigen keinerlei Klebrigkeit oder Stippen.

Das gleiche Ergebnis wird nach einer Temperaturbelastung des Haftklebefilms von 80 min bei 120°C erhalten.

Schertest statisch: Nach einer Scherbelastung von 5000 min. bei 10 N/cm Zugkraft ist keine Verschiebung, kein Aufbrechen oder Abscheren des Spleißes festzustellen.

Das gleiche Ergebnis wird unter Temperaturbelastung des Haftklebefilms von 120°C erhalten.

Klebkraft bei 180°C Abzugswinkel: 3,55 N/cm.

Tack, 0,1 N/cm.

Beispiel 2

2.1 Herstellung eines hydrophilen Gerüstpolymers

In eine 2 l fassende, vakuumdichte Polymerisationsapparatur entsprechend Beispiel 1 werden 225 g Acrylsäure, 202,5 g 2-Ethylhexylacrylat, 400 g Aceton und 50 g Ethanol eingewogen. Nach Evakuieren, Spülen mit N₂ und Aufheizen auf 62°C wird unter Rühren eine Lösung von 0,5 g 2,2-Azo-bis-(2-methyl-butyrionitril) in 8 g Aceton in das bei 650 hPa siedende Reaktionsmedium gegeben. Die Polymerisation beginnt unter langsam absinkender Siedetemperatur und ansteigender Viskosität des Reaktionsgemisches. Nach einer Reaktionszeit von 50 min werden bei 58°C erneut 0,5 g 2,2-Azo-bis-(2-methyl-butyrionitril) gelöst in 150,0 g Aceton und 25,0 Ethanol zugegeben. Die Polymerisation wird unter Sieden des Reaktionsgemisches bei 60°C und 800 hPa fortgesetzt. Nach weiteren 100 min Reaktionszeit werden 150,0 g Aceton und 25 g Ethanol als Verdünnungsmittel zugegeben und der Druck auf Normaldruck eingestellt. Die Polymerisation wird unter Sieden bei 59°C–60°C weitere 180 min. fortgesetzt. Danach werden bei 60°C gleichzeitig je eine Lösung von 22,5 g SPA in 127,5 g entsalztem Wasser und eine feinteilige Dispersion von 4 g Bis-(4-tert-butylcyclohexyl)-peroxydicarbonat in 6 g Wasser in einem Zeitraum von 120 min in das siedende Reaktionsgemisch dosiert. Die Reaktion wird bei 61°C mit einer Gesamtreaktionszeit von 20 h zu Ende geführt. Entsprechend Beispiel 1 wird während der Polymerisation für eine inerte Atmosphäre im Reaktionsraum gesorgt. Nach dem Abkühlen wird die Polymerlösung mit 175 g entsalztem Wasser und 50 g Ethanol verdünnt.

Der Polymergehalt beträgt 30,07 Gew.-%, die rel. Visc. gemessen in Methanol/Wasser 4,00 : 1,20 bei 25°C beträgt 2,500.

2.2 Herstellung einer Haftklebemasse

94,8 g (28,5 g Polymer) der entsprechend 2.1 hergestellten Polymerlösung werden mit 60,4 g des im Beispiel 1 unter 1.2 beschriebenen wasserlöslichen Weichmachers gemischt. Hierzu wird eine Lösung von 8,0 g eines Klebharzes (unverestertes Kolophoniumharz mit Säurezahl im Bereich von 170) in 66,7 g Aceton gemischt. Anschließend wird eine Aufschlammung von 3 g Polyester-Fasern entsprechend Beispiel 1 in 51 g Isopropanol und 25 g Wasser eingerührt. Vor dem Austreichen wird eine Lösung von 0,05 g der im Beispiel 1 beschriebenen Diglycidyl-Verbindung in 10 g Aceton gleichmäßig in der Mischung verteilt.

2.3 Herstellung eines Haftklebefilms

Die gemäß 2.2 erhaltene Haftkleberlösung wird, wie im Abschnitt Prüfverfahren beschrieben zu einem Haftklebefilm aufgearbeitet.

Testergebnisse am Frischmuster (nach 48 h Lagerung im Normalklima DIN 50014-23/50-1):

Repulpierbarkeit: Einwandfrei, die erhaltenen Papiertascheiben zeigen keinerlei Klebrigkeit oder Stippen.

Das gleiche Ergebnis wird nach einer Temperaturbelastung des Haftklebefilms von 80 min bei 120°C erhalten.

Schertest statisch: Der Spleiß überdauert bei 25°C und einer Belastung von 5,0 N/cm 100 min.

Das gleiche Ergebnis wird unter Temperaturbelas-

stung des Haftklebefilms von 120°C erhalten.
Klebkraft bei 180° Abzugswinkel: 4,97 N/cm.
Tack: 0,56 N/cm.

Patentansprüche

5

1. Repulpierbarer Haftkleber auf Basis eines Pfropfpolymeren, in welchem 3—20 Gew.-% Vinylverbindungen mit sulfonsauren Salzgruppen auf ein Mischpolymer von (Meth)acrylestern und (Meth)acrylsäure aufgepfropft sind und das mit wasserlöslichen Weichmachern haftklebrig eingestellt ist. 10
2. Repulpierbarer Haftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymer bevorzugt aus Acrylsäure und Acrylsäurealkylestern mit 1—12 C-Atomen in der möglichst gering verzweigten Alkylkette und untergeordneten Mengen von mischpolymerisierbaren Monomeren vorzugsweise (Meth)acrylamid-Derivaten oder N-Vinylacetamen besteht. 20
3. Repulpierbarer Haftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymer 15—95 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthält.
4. Repulpierbarer Haftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die auf das Mischpolymer zu pfropfenden Monomere bevorzugt (Meth)acrylester mit sulfonsauren Salzgruppen am Alkylrest sind. 25
5. Repulpierbarer Haftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebefilm schwach vernetzt ist. 30
6. Repulpierbarer Haftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er bei Raumtemperatur flüssige Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, deren Mischungen oder Mischpolymerisate oder ethoxylierte bzw. propoxylierte Alkylamine mit Alkylresten von C₄—C₁₈ als Weichmacher enthält. 35
7. Repulpierbarer Haftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Weichmachern 40—75 Gew. % im Haftklebefilm beträgt. 40
8. Repulpierbarer Haftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er zur Erhöhung der Klebkraft 3—30 Gew.-% polare Klebharze enthält.
9. Repulpierbarer Haftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die enthaltenen Carboxylgruppen teilweise oder vollständig neutralisiert sind. 45
10. Verwendung des nach Anspruch 1 hergestellten Haftklebers und damit hergestellte Artikel für haftklebende Anwendungen, insbesondere solchen, bei denen Papierträger verwendet werden und ein Repulieren erfolgt. 50
11. Verwendung des nach Anspruch 1 hergestellten Haftklebers zusammen mit einem Papierträger für selbstklebende Bänder, Etiketten oder haftklebende Artikel. 55

60

65

BEST AVAILABLE COPY